

**DE10036881**

**Publication Title:**

Purification of acrylic acid, used as acid, salt or ester in polymer production, involves cooling crude melt in presence of water and washing crystal suspension with purified crystal melt in column with forced transport of crystals

**Abstract:**

Purifying crude acrylic acid melt by converting to a crude acrylic acid suspension by cooling, and separating from remaining residual melt in wash column. In purifying a crude melt of acrylic acid (I) containing (excluding water) 1- 80 wt.% (I), 1- 100 ppm weight acetic acid and 1- 10 ppm weight propionic acid, a suspension of purer (I) crystals (IA) and less pure residual melt (II) is produced by cooling the crude melt in the presence of 0.20- 10 wt.% water with respect to (I); and, after optional mechanical separation of part of (II), (IA) are freed from (II) in a column operating with forced transport of (IA) by washing with a melt of purified (IA).

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 36 881 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 D 9/00**

②① Aktenzeichen: 100 36 881.6  
②② Anmeldetag: 28. 7. 2000  
④③ Offenlegungstag: 7. 2. 2002

**DE 100 36 881 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Heilek, Jörg, 69245 Bammental, DE; Eck, Bernd,  
68519 Viernheim, DE; Baumann, Dieter, 69190  
Walldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Regelung einer Waschkolonne in einem Schmelzkristallisationsprozess und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung einer Waschkolonne in einem Schmelzkristallisationsprozess und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Erfindungsgemäß leitet man in einer Mutterlauge suspendierte Kristalle einer zu reinigenden Substanz kontinuierlich in eine Waschkolonne, in der sich ein Kristallbett aus Kristallen der zu reinigenden Substanz ausbildet. Ein Teil der Kristalle wird aufgeschmolzen und als Waschflüssigkeit durch das Kristallbett geleitet. Im Kristallbett bildet sich eine sogenannte Waschfront aus. Während üblicherweise die spezifische Waschflüssigkeitsmenge durch Regelung der Lage der Waschfront im Kristallbett eingestellt wird, schlägt die Erfindung vor, die Waschflüssigkeitsmenge kontinuierlich in Abhängigkeit von der in die Waschkolonne eingeleiteten Kristallmenge zu regeln. Dies ermöglicht eine zuverlässigere Regelung der spezifischen Waschflüssigkeitsmenge.

**DE 100 36 881 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung einer Waschkolonne in einem Schmelzkristallisationsprozess und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] An die Reinheit von in der chemischen Industrie hergestellten Produkten werden immer höhere Anforderungen gestellt. Dies gilt nicht nur für die sogenannten Feinchemikalien oder für Pharmazeutika, sondern in zunehmendem Maße auch für Massenprodukte, insbesondere für Substanzen, die als Ausgangsmaterialien in der Polymerindustrie verwendet werden, wie beispielsweise Acrylsäure, Caprolactam, Naphthalin oder Phenol. Reinheitsanforderungen von über 99,99 Gew.-% sind für derartige Substanzen nicht ungewöhnlich, da nur hochreine Ausgangsmaterialien eine präzise Kontrolle der Kettenlängenverteilung der Polymere erlauben, die wiederum maßgeblich für die spezifischen Eigenschaften der Polymere ist.

[0003] Bei der Synthese einer chemischen Verbindungen fällt die gewünschte Substanz jedoch üblicherweise nicht als Reinprodukt an, sondern ist Teil eines Verbindungsgemisches, das neben der gewünschten Substanz Verunreinigungen wie Lösungsmittel, Ausgangsverbindungen, Nebenprodukte oder unerwünschte Isomere enthält. Zur Trennung der gewünschten Substanz von den Verunreinigungen werden im industriellen Maßstab häufig destillative Trennverfahren eingesetzt, die jedoch mit einem hohen Energieaufwand verbunden sind.

[0004] Handelt es sich bei der gewünschten Substanz um eine kristallisierbare Verbindung, die nach dem Syntheseprozess in einem flüssigen Verbindungsgemisch vorliegt, so bietet sich die Schmelzkristallisation als ein mögliches Verfahren zur Reinigung der gewünschten Substanz, d. h. zum Abtrennen der Substanz aus dem flüssigen Verbindungsgemisch an. Dabei wird die gewünschte Verbindung als Feststoff aus der Flüssigkeit auskristallisiert, anschließend der kristalline Feststoff von der restlichen Flüssigkeit, die als Mutterlauge bezeichnet wird, getrennt und wieder aufgeschmolzen. Die Schmelze wird dann als gereinigtes Wertprodukt abgeführt. Übliche Verfahren des Standes der Technik sind die statische und dynamische Schichtkristallisation, bei der die zu isolierende Verbindung an feststehenden, gekühlten Flächen abgeschieden wird, oder die Suspensionskristallisation, die auf dem Wachstum von Kristallen in einer Suspension beruht. Die Suspensionskristallisation weist dabei gegenüber der Schichtkristallisation den Vorteil auf, daß sie in einem kontinuierlichen Prozeß durchgeführt werden kann. Außerdem ist die Reinheit der Kristalle aufgrund ihrer vergleichsweise langsamen Wachstumsgeschwindigkeit sehr hoch. Trotz der langsameren Wachstumsgeschwindigkeit kann mit der Suspensionskristallisation ein hoher Produktdurchsatz erzielt werden, da die Kristallisation in der Lösung mit einer großen für das Wachstum zur Verfügung stehenden Gesamtfläche verbunden ist.

[0005] Die Suspensionskristallisation stellt daher ein sehr wirksames und kostengünstiges Verfahren dar, um eine hohe Reinheit der gewünschten Verbindung zu erzielen. Dabei macht man sich zunutze, daß beim Wachstum der Kristalle in einer Flüssigkeit Verunreinigungen weitgehend aus dem Kristallgitter verdrängt werden und in der Mutterlauge zurückbleiben. Bereits in einem einstufigen Kristallisationsprozeß erhält man daher hochreine Kristalle der gewünschten Verbindung.

[0006] Der entscheidende Schritt, der die Reinheit des Endproduktes maßgeblich beeinflusst, ist die Abtrennung der hochreinen Kristalle von ihrer Mutterlauge, die die Verunreinigungen und die nicht kristallisierten Anteile des ur-

sprünglichen Gemisches enthält, durch einen Fest/Flüssig-Trennprozeß. Dieser Trennprozeß kann mehrstufig ablaufen, wobei zumindest in der letzten Stufe üblicherweise eine sogenannte Waschkolonne verwendet wird. Die Waschkolonne hat die Aufgabe, die anfallende reine Kristallphase möglichst vollständig von der Mutterlauge zu trennen. Dazu wird die in einem Kristallisator erzeugte Kristallsuspension in die Waschkolonne eingeleitet und durch Mutterlauge-  
5 nentzug ein dichteres Kristallbett erzeugt. Eine Waschflüssigkeit, beispielsweise eine Schmelze aus den aufgeschmolzenen Kristallen selbst, wird im Gegenstrom durch das Kristallbett geleitet.

[0007] Zur Ausbildung eines kompakten Kristallbetts werden unterschiedliche Methoden eingesetzt. Bei gravitativ arbeitenden Waschkolonnen wird die Kristallsuspension von oben in die Kolonne eingeführt und das Kristallbett bildet sich in einem Sedimentationsprozeß aus. Bei derartigen Kolonnen besteht jedoch die Gefahr, dass sich im Laufe des Sedimentationsprozesses vertikale Kanäle ausbilden, in denen eine Rückvermischung der Mutterlauge oder der Kristallsuspension mit der Waschflüssigkeit auftritt. Daher sind  
10 gravitativ arbeitende Waschkolonnen auf einem Teil ihrer Höhe meist mit einem Rührwerk versehen, das die Ausbildung von vertikalen Flüssigkeitskanälen im Kristallbett verhindert.

[0008] Derartige Rührwerke sind bei hydraulischen oder mechanischen Waschkolonnen nicht erforderlich. Bei hydraulischen Waschkolonnen wird die Suspension vielmehr unter Druck in eine druckdicht ausgebildete Waschkolonne gefördert. Der Förderdruck selbst sorgt dann für eine Kompaktierung der Kristalle zu einem dichten Festbett. Bei einer mechanischen Waschkolonne wird der Druck zur Ausbildung eines dichten Kristallbetts beispielsweise durch einen mechanischen, semipermeablen Stempel erzeugt, der für Mutterlauge durchlässig, aber für die Kristalle in der zugeführten Suspension undurchlässig ist. Die Verdichtung zu einem Kristallbett kann aber auch durch Abtrennung der Mutterlauge über Filter und mechanischen Transport der Kristalle vom Filter zum Kristallbett durch ein rotierendes  
20 Förderelement erfolgen.

[0009] Das Kristallbett weist eine sog. Aufbaufront auf, an der sich kontinuierlich Kristalle der eingeleiteten Kristallsuspension anlagern. Die Aufbaufront bezeichnet also den Übergang von der Suspension zum Kristallbett und ist durch einen relativ abrupten Anstieg des Kristallgehalts in der Suspension gekennzeichnet. Bei hydraulischen Waschkolonnen wird diese Aufbaufront auch als Filtrationsfront bezeichnet.

[0010] An dem der Aufbaufront gegenüber liegenden Ende des Kristallbettes ist meist eine Art Rotormesser oder Schaber angeordnet, der kontinuierlich Kristalle vom dichten Kristallbett abträgt. Durch die kontinuierliche Anlagerung von Kristallen an der Aufbaufront einerseits und das kontinuierliche Abtragen von Kristallen an dem der Aufbaufront gegenüber liegenden Ende des Kristallbettes andererseits, wird eine Transportrichtung des Kristallbettes definiert. Die vom Kristallbett abgetragenen Kristalle werden in einem Wärmeübertrager aufgeschmolzen. Ein Teil der Schmelze wird als Reinproduktstrom abgeführt und ein anderer Teil der Schmelze als Waschflüssigkeitsstrom gegen die Transportrichtung der Kristalle durch das Kristallbett geleitet.

[0011] Durch die Förderung der Schmelze entgegen dem Kristallbett erfolgt eine Gegenstromwäsche der Kristalle. Die Reinigung der Kristalle beruht dabei im Wesentlichen auf einer Verdrängung und Verdünnung der Mutterlauge in den Zwickeln des Kristallbettes durch die Waschflüssigkeit. Der Verdünnungseffekt beruht hierbei auf Vermischung in

den durchströmten Zwickeln zwischen den Kristallen und auf Diffusion in den nicht durchströmten Kontaktstellen bzw. der oberflächennahen Strömungsgrenzschicht der Kristalle. Im stationären Betrieb stellt sich auf einer definierten Höhe des Kristallbetts eine sog. Waschfront ein, die als derjenige Ort in der Waschkolonne definiert ist, wo die höchsten Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten. Auf Höhe der Waschfront findet nämlich in der die Kristalle umgebenden Flüssigkeit ein Konzentrationsübergang von Mutterlaugenkonzentration (oberhalb der Waschfront) zu Reinschmelzekonzentration (unterhalb der Waschfront) statt. Die Waschfront muß zur Erzielung einer adäquaten Reinigungswirkung in einer bestimmten Mindesthöhe oberhalb des Schabers positioniert sein. Da die Kristallisationstemperatur in der verunreinigten Suspension unterhalb des Reinproduktschmelzpunktes liegt, kommt es im Bereich der Waschfront außerdem zu einem Temperatursausgleich der kalten Kristalle mit der reinen Waschflüssigkeit, bei dem die Waschflüssigkeit teilweise oder vollständig rekristallisiert. Dadurch kann zumindest ein Teil der Waschflüssigkeit zurückgewonnen werden. Diese Rekristallisation der Waschflüssigkeit ist besonders wirksam, wenn die Kristallisationstemperatur in der Mutterlauge ca. 10 bis 15 K unterhalb der Schmelztemperatur des Reinprodukts liegt.

[0012] Zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs einer Waschkolonne, d. h. zur Gewährleistung einer definierten Raum-Zeit-Ausbeute bei konstant guter Reinigungswirkung, ist eine kontinuierliche Kompensation äußerer Störgrößen erforderlich. Derartige Störgrößen können beispielsweise Schwankungen der Suspensionsmenge, Änderungen des Kristallgehalts in der Suspension, Variation der Kristallgrößenverteilung oder auch Konzentrationsschwankungen in dem, dem Kristallisator zugeführten Produktgemisch aus dem Syntheseprozess sein.

[0013] Die Kompensation derartiger äußerer Störungen erfolgt üblicherweise durch Adaption der spezifischen Waschflüssigkeitsmenge mittels Regelung der Lage der Waschfront und durch Regelung der Schmelzwärme, sowie bei hydraulischen und gravitativen Waschkolonnen zusätzlich durch Regelung der Lage der Aufbaufront.

[0014] Eine konstante Position der Aufbaufront gewährleistet zu jedem Zeitpunkt die Einhaltung der äußeren Massenbilanz der Waschkolonne, d. h. es ist in diesem Fall gewährleistet, dass die gleiche Menge aufgeschmolzenes Reinprodukt abgezogen wird bzw. als Verlust mit der Mutterlauge die Waschkolonne verläßt, wie an Kristallen neu in die Waschkolonne gelangt. Die Position der Aufbaufront kann beispielsweise durch zwei oder mehrere optische Remissionssensoren bestimmt werden, die in definierter Höhe in der Kolonnenwand angebracht sind. Die Lage der Aufbau- bzw. Filtrationsfront kann beispielsweise bei hydraulischen Waschkolonnen durch eine Einstellung der hydraulischen Verhältnisse in der Waschkolonne beeinflusst werden. Da beispielsweise kontinuierlich Mutterlauge über entsprechende Filter aus der Waschkolonne abgezogen wird, bietet es sich an, einen Teil dieser abgezogene Mutterlauge zur Beeinflussung des hydrodynamischen Drucks in der Kolonne in diese zurückzupumpen. Eingestellt wird dabei die zurückgeführte Mutterlaugenmenge, die mit einer entsprechenden Steuerstrompumpe z. B. durch Drehzahländerungen variiert werden kann. Steigt das Kristallbett an, wird die Steuerstrommenge erhöht, bei absinkendem Bett wird sie reduziert. Die Änderung der Steuerstrommenge wird dabei nach einer definierten Charakteristik durchgeführt, z. B. linear in Abhängigkeit vom Mengenstrom und der Zeit.

[0015] Als spezifische Waschflüssigkeitsmenge bezeichnet man die innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls zur Erzielung einer definierten Trennwirkung aufzuwendende

Waschflüssigkeitsmenge bezogen auf die der Waschkolonne in diesem Zeitintervall zugeführte Kristallmenge. Herkömmlicherweise wird die spezifische Waschflüssigkeitsmenge durch Regelung der Lage der Waschfront unterhalb des Filters in der Kolonne eingestellt. Die Waschfront wird dabei durch Einstellung der Waschflüssigkeitsmenge über das Produktventil auf einer definierten Position zwischen dem Filter und dem Schaber eingeregelt. Damit ist gewährleistet, dass eine gewünschte Trennwirkung, d. h. eine bestimmte Produktreinheit, mit minimalem Aufwand an Waschflüssigkeit erfüllt wird. Zur Detektion der Waschfront werden üblicherweise ein oder mehrere im Kristallbett angeordnete Temperatursensoren verwendet, da auf Höhe der Waschfront der Temperaturübergang von der Kristallisationstemperatur zur Schmelztemperatur des Reinprodukts erfolgt. Je nach spektralen Eigenschaften der Verunreinigungen können jedoch auch optische Sensoren zur Detektion der Waschfront herangezogen werden, da auf Höhe der Waschfront auch eine Erniedrigung der Konzentration der Verunreinigungen in der die Kristalle des Kristallbetts umgebenden Flüssigkeit erfolgt. Oberhalb der Waschfront besteht diese Flüssigkeit im wesentlichen aus der verunreinigten Mutterlauge und unterhalb der Waschfront dagegen aus der Reinproduktschmelze.

[0016] Zur Einhaltung und Kontrolle der Reinheit der Reinproduktschmelzen kann in einer Produktabzugsleitung oder in einer Leitung des Schmelzkreislaufts beispielsweise ein Extinktionssensor angeordnet sein, der die Extinktion in einem für das gewünschte Produkt charakteristischen Spektralbereich bestimmt. Ist der Extinktionssensor in einer Leitung des Schmelzkreislaufts angeordnet, kann er auch für das Anfahren der Waschkolonne genutzt werden, so daß beim Anfahren der Zeitpunkt bestimmt werden kann, bei dem das Produktventil erstmals geöffnet wird.

[0017] Der Eintrag der erforderlichen Wärmemenge zum Schmelzen der Kristalle im Schmelzkreislauf wird durch Regelung der Produkttemperatur nach dem Wärmeübertrager sichergestellt. Die Temperatur im Schmelzkreislauf unmittelbar nach dem Wärmeübertrager liegt dabei bevorzugt ca. 1-5 K über dem Schmelzpunkt des Reinprodukts. Das Rotormesser oder der Schaber werden üblicherweise mit fest eingestellter Drehzahl betrieben.

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft nun speziell die Regelung der spezifischen Waschflüssigkeitsmenge. Das oben beschriebene bekannte Konzept, die spezifische Waschflüssigkeitsmenge durch Regelung der Lage der Waschfront einzustellen, ist insbesondere dann nachteilig, wenn die an der Waschfront auftretende Temperaturdifferenz gering ist. Beispielsweise beträgt bei Syntheseprozessen, bei denen bereits ein relativ reines Produkt gewonnen wird, die Temperaturdifferenz zwischen dem von der Mutterlauge durchströmten Kristallbett oberhalb der Waschfront und dem von Reinproduktschmelze durchströmten Kristallbett unterhalb der Waschfront oft nur wenige Grad Kelvin. Beim Einsatz eines relativ reinen Ausgangsproduktes ist auch eine optische Detektion häufig nicht mit der erforderlichen Präzision möglich. In diesen Fällen bietet eine Regelung der Waschfront mittels Temperatursensoren oder optischen Sensoren keine Gewähr für eine zuverlässige Kompensation von Störungen. Zudem sind optischen Sensoren durch die Gefahr von Ablagerungen relativ anfällig für Fehlmessungen.

[0019] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung von Syntheseprodukten durch Suspensionskristallisation anzugeben, wobei die spezifische Waschflüssigkeitsmenge in der Waschkolonne auch dann zuverlässig geregelt werden kann, wenn eine direkte Regelung der Lage der Waschfront nicht

oder nur unzureichend möglich ist, weil beispielsweise an der Waschfront nur geringe Temperaturdifferenzen und/oder keine oder nur geringe Änderungen der optischen Eigenschaften des Kristallbetts auftreten.

[0020] Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1 und die Vorrichtung gemäß vorliegendem Anspruch 8.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Regelung einer Washkolonne in einem Schmelzkristallisationsprozeß, bei dem man eine Suspension, die in einer Mutterlauge suspendierte Kristalle einer zu reinigenden Substanz enthält, kontinuierlich in eine Washkolonne leitet, in der Washkolonne ein Kristallbett aus Kristallen der zu reinigenden Substanz ausbildet, wobei das Kristallbett eine Aufbaufront aufweist, an der sich kontinuierlich Kristalle der eingeleiteten Suspension anlagern, an dem der Aufbaufront gegenüberliegenden Ende des Kristallbetts kontinuierlich Kristalle abträgt, die abgetragenen Kristalle aufschmilzt, einen Teil der Schmelze als Reinproduktstrom abführt und einen anderen Teil der Schmelze als Washflüssigkeitsstrom gegen die Transportrichtung der Kristalle durch das Kristallbett leitet. Erfindungsgemäß wird nun vorgeschlagen, die spezifische Washflüssigkeitsmenge nicht durch Regelung der Lage der Waschfront im Kristallbett, etwa durch Bestimmung der Waschfront mittels optische Sensoren oder Temperatursensoren, einzustellen, sondern die Washflüssigkeitsmenge kontinuierlich in Abhängigkeit von der in die Washkolonne eingeleiteten Kristallmenge zu regeln. Im vorliegenden Zusammenhang ist unter einer "kontinuierlichen Regelung" eine ständige Bilanzierung der zugeführten Kristallmenge und Washflüssigkeitsmenge zu verstehen, die aber im Normalfall nicht im engeren Wortsinne "kontinuierlich", sondern in aufeinanderfolgenden diskreten Zeitintervallen, deren Länge an das konkrete Regelungsproblem angepaßt werden kann, erfolgt.

[0022] Das erfindungsgemäße Regelungskonzept besitzt gegenüber der herkömmlichen Regelung der Lage der Waschfront den Vorteil, dass auch bei sehr geringen Temperaturgradienten an der Waschfront eine zuverlässige Regelung der spezifischen Washflüssigkeitsmenge möglich ist. Außerdem werden zur Detektion der Waschfront keine optischen Sensoren benötigt, die bei Auftreten von Ablagerungen Fehlmessungen liefern können und daher regelmäßig gereinigt werden müssen.

[0023] Vorzugsweise erfolgt die Regelung der spezifischen Washflüssigkeitsmenge, d. h. des Verhältnisses von Washflüssigkeitsmenge zu zugeführter Kristallmenge auf der Grundlage von produktspezifisch ermittelten empirischen Daten. Dazu wird in Vorversuchen bestimmt, welche spezifische Washflüssigkeitsmenge für eine bestimmte Produktreinheit erforderlich ist, bzw. welcher Abreicherungs-faktor für die jeweilige Verunreinigung erzielt werden kann. Auf der Grundlage dieser Daten kann im Betrieb die Washflüssigkeitsmenge kontinuierlich an Schwankungen der eingeleiteten Kristallmenge angepaßt werden. Damit ist gewährleistet, daß die Washkolonne jeweils mit der minimalen Menge an Washflüssigkeit betrieben wird, die für eine bestimmte Produktreinheit erforderlich ist. So können übermäßige Verluste an Washflüssigkeit vermieden werden.

[0024] Es ist jedoch auch möglich, die spezifische Washflüssigkeitsmenge so zu regeln, dass etwas mehr Washflüssigkeit in das Kristallbett zurückgeleitet wird, als nach den empirischen Daten für eine bestimmte Reinigungswirkung erforderlich ist. Ein derartiger Washflüssigkeitsüberschuß kann beispielsweise 10 bis 20% des empirisch ermittelten Wertes betragen. Damit ist gewährleistet, dass die Waschfront unmittelbar unterhalb eines Filters angeordnet ist, der üblicherweise zum Entfernen von Mutterlauge vorgesehen

ist. Ein gewisser Anteil Washflüssigkeit geht dann zwar ebenfalls über den Filter verloren, jedoch ist ohne zusätzliche Kontrolleinrichtungen gewährleistet, dass die erforderliche Produktqualität stets eingehalten wird.

[0025] Selbstverständlich kann man die Produktreinheit auch kontinuierlich überwachen. So kann man beispielsweise in einem üblicherweise am Sumpf der Washkolonne vorgesehenen Schmelzkreislauf, in welchem die vom Kristallbett abgetragenen Kristalle aufgeschmolzen werden, ein geeignetes Detektionssystem zur Bestimmung der Produktreinheit, etwa Extinktionssensor, anordnen. Ein derartiges Detektionssystem kann als Sicherungssystem ausgestaltet sein, das beispielsweise einen Alarm auslöst, wenn die geforderte Produktreinheit nicht erreicht wird. Es ist jedoch auch möglich, die vom Detektionssystem gemessene Produktreinheit als (zusätzliche) Steuergröße für die Regelung der Washkolonne heranzuziehen. Beispielsweise kann die spezifische Washflüssigkeitsmenge erhöht werden, wenn das Detektionssystem eine unzureichende Produktreinheit feststellt. Dadurch wird eine Regelung der Washkolonne ermöglicht, die eine vorgegebene Produktreinheit mit dem minimal erforderlichen Aufwand an Washflüssigkeit gewährleistet.

[0026] Zur Bestimmung der in die Washkolonne pro Zeitintervall eingeleiteten Kristallmenge  $K$  können beispielsweise der Massenstrom (Durchfluß) der eingeleitete Kristallsuspension und der Kristallgehalt der Suspension gemessen werden. Allerdings kann der Washflüssigkeitsstrom (d. h. die Washflüssigkeitsmenge  $W$  pro Zeitintervall) im Normalfall nicht unmittelbar gemessen werden. Die Washflüssigkeitsmenge  $W$  ergibt sich jedoch als Differenz aus der eingeleiteten Kristallmenge  $K$  und der pro Zeitintervall aus der Kolonne abgeführten Menge Reinprodukt  $P$ , hier als Reinproduktstrom bezeichnet, gemäß der Relation  $W = K - P$ . Besonders bevorzugt wird daher anstelle der Washflüssigkeitsmenge der Reinproduktstrom entsprechend der jeweiligen Kristallmenge geregelt, was gemäß obiger Relation gleichbedeutend mit der Regelung der Washflüssigkeitsmenge selbst ist. Der abgeführte Reinproduktstrom kann mit an sich bekannten Meßmethoden einfach bestimmt und geregelt werden.

[0027] Vorzugsweise liegt die spezifische Washflüssigkeitsmenge im Bereich von 0 bis 40 Gew.-% der eingeleiteten Kristallmenge und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% der zugeführten Kristallmenge (was einem abgeführten Reinproduktstrom von 60 bis 100 Gew.-% bzw. bevorzugt 80 bis 95 Gew.-% der zugeführten Kristallmenge entspricht). Eine spezifische Washflüssigkeitsmenge von 0 Gew.-% kann erreicht werden, wenn der gesamte durch das Kristallbett geleitete Washflüssigkeitsstrom im Kristallbett rekristallisiert bevor er beispielsweise über die Filter verloren geht. Da in diesem Fall die gesamte, in die Washkolonne eingeleitete Kristallmenge als Reinproduktstrom abgezogen werden kann, entspricht dies in der Außenbilanz gemäß obiger Definition einer Washflüssigkeitsmenge von 0 Gew.-%.

[0028] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Trennung von Kristallen und Mutterlauge in einem Suspensionskristallisationsprozeß, insbesondere eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Vorrichtung umfaßt eine Washkolonne, die wenigstens eine Zuleitung für eine aus einem Kristallisor stammende Kristallsuspension, Filtrationsmittel zum Abführen von Mutterlauge und Mittel zum Abtragen von Kristallen aus einem Kristallbett aufweist, Mittel zum Aufschmelzen der abgetragenen Kristalle, eine Abzugseinrichtung zum Abführen eines Teils der Schmelze als Reinproduktstrom und Regelungsmittel, die mit der Abzugsein-

richtung zur Regelung des Reinproduktstroms zusammenwirken. Während die Regelungsmittel der bekannten Vorrichtungen Detektoren aufweisen, die eine Bestimmung der Lage der Waschfront ermöglichen, ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß die Regelungsmittel mit Meßeinrichtungen zur Bestimmung der in die Waschkolonne einströmende Kristallmenge derart zusammenwirken, daß der Reinproduktstrom in Abhängigkeit von der einströmenden Kristallmenge regelbar ist. Mit der Regelung des Reinproduktstroms geht, wie oben dargestellt, eine entsprechende Regelung des Waschflüssigkeitsstroms einher. Detektoren oder Sensoren zur Bestimmung der Lage der Waschfront sind nicht erforderlich.

[0029] Die Filtrationsmittel können beispielsweise als ein oder mehrere Drainagerohre ausgebildet sein, die vertikal im Kristallbett angeordnet sind und auf definierter Höhe Filterelemente aufweisen, die für Mutterlauge durchlässig sind. Neben den Regelungsmitteln für die erfindungsgemäß vorgeschlagene Regelung der abgezogenen Reinproduktmenge bzw. der Waschflüssigkeitsmenge in Abhängigkeit von der zugeführten Kristallmenge, weist die Vorrichtung an sich bekannte Mittel zur Regelung der zugeführten Schmelzwärme und, bei hydraulischen und gravitativen Waschkolonnen, zur Regelung der Lage der Aufbaufront auf, die beispielhaft weiter unten im Zusammenhang im einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung detaillierter beschrieben werden.

[0030] Vorteilhaft weisen die Meßeinrichtungen zur Bestimmung der in die Waschkolonne einströmenden Kristallmenge Mittel zur Messung des Suspensionmassenstroms oder -volumenstroms und Mittel zur Messung der Dichte der Suspension auf, die in der Zuleitung zur Waschkolonne angeordnet sein können. Geeignete Geräte zur Messung des Volumenstroms sind magnetische induktive Durchflussmesser, wie sie etwa von der Fa. Krohne hergestellt werden, oder Blenden-Durchflussmesser, wie sie von der Fa. Rosemount hergestellt werden. Der Massenstrom kann beispielsweise mit sogenannten Coriolis-Durchflussmessern (Fa. Endress & Hauser) bestimmt werden, die gleichzeitig auch eine Messung der Stoffdichte ermöglichen. Die Dichtemessung der Suspension erfolgt vorzugsweise mit Online-Resonanzfrequenz-Dichtemessern (Fa. Bopp & Reuther).

[0031] Bevorzugt umfassen die Regelungsmittel einen Verhältnisregler, der aus von den Mitteln zur Messung des Suspensionsmassenstroms und den Mittel zur Messung der Dichte der Suspension gelieferten Daten, unter Einbeziehung der empirisch ermittelten Vorgaben, ein Steuersignal für einen Sollwert für den Reinproduktstrom berechnet, der über ein Steuerglied eingestellt wird. Auch der Massen- oder Volumenstrom des abgezogenen Reinprodukts kann mit den oben beschriebenen Geräten gemessen und auf den Sollwert eingestellt werden.

[0032] Die Abzugseinrichtung, mit der das aufgeschmolzene Reinprodukt aus der Waschkolonne abgeführt wird, umfaßt vorzugsweise ein verstellbares Ventil, das von dem Steuerglied betätigt und so geregelt wird, dass der jeweilige Sollwert des Reinproduktstroms beibehalten wird.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich insbesondere für alle Arten von Waschkolonnen, bei denen eine Schmelze des gewünschten Reinprodukts als Waschflüssigkeit verwendet wird. Besonders bevorzugt sind hydraulischen Waschkolonnen, bei denen das Kristallbett in der Waschkolonne als Festbett ausgebildet ist.

[0034] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf ein in den beigefügten Zeichnungen dargestelltes Ausführungsbeispiel ausführlicher erläutert.

[0035] In den Zeichnungen zeigt

[0036] Fig. 1 eine schematische Übersichtsdarstellung eines Suspensionskristallisationsprozesses;

[0037] Fig. 2 eine detailliertere Darstellung einer in dem in Fig. 1 dargestellten Verfahren verwendbaren Waschkolonne des Standes der Technik;

[0038] Fig. 3 eine detailliertere Darstellung einer in dem in Fig. 1 dargestellten Verfahren verwendbaren erfindungsgemäßen Waschkolonne mit Einrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

[0039] Fig. 4 ein erstes Diagramm zur Abreicherung von Nebenkomponenten bei der Acrylsäuresynthese in Abhängigkeit vom Waschaufwand;

[0040] Fig. 5 ein zweites Diagramm zur Abreicherung von Nebenkomponenten bei der Acrylsäuresynthese in Abhängigkeit vom Waschaufwand.

[0041] In Fig. 1 ist der schematische Aufbau einer an sich bekannten Anlage zur Reinigung von Syntheseprodukten durch Suspensionskristallisation dargestellt. Ein aus einem (nicht dargestellten) Syntheseprozess stammendes flüssiges Produktgemisch wird über eine Leitung 10 einem Kristallisator 11 zugeführt. In dem Kristallisator 11 befindet sich ein Wärmeübertrager 12, der dem Produktgemisch Wärme entzieht. In der Flüssigkeit beginnen Kristalle der gewünschten Verbindung zu wachsen. Die im Kristallisator 11 entstandene Kristallsuspension (Kristalle und Mutterlauge) wird mittels einer in einer Verbindungsleitung 13 angeordneten Pumpe 14 in eine Waschkolonne 15 gefördert, die im dargestellten Beispiel als hydraulische Waschkolonne ausgebildet ist. Die Funktionsweise der Waschkolonne 15 wird unten im Zusammenhang mit der detaillierteren Darstellung der Fig. 2 (für eine Waschkolonne des Standes der Technik) bzw. der Fig. 3 (für eine erfindungsgemäße Waschkolonne) näher erläutert. Im wesentlichen werden die Kristalle der zugeführten Suspension in der Waschkolonne 15 zu einem dichten Kristallbett kompaktiert, das im Fall der dargestellten hydraulischen Waschkolonne als Festbett 16 ausgebildet ist. Am unteren Ende des Festbettes 16 ist ein durch einen Motor 17 angetriebener Schaber 18 angeordnet, der kontinuierlich Kristalle von dem Festbett abträgt. Die Kristalle gelangen in einen Schmelzkreislauf 19, in welchem ein Wärmeübertrager 20 und eine Pumpe 21 angeordnet sind und werden dort aufgeschmolzen. Über ein einstellbares Produktventil 22 wird ein Teil der Schmelze als gewünschtes Reinprodukt durch eine Leitung 23 aus dem Schmelzkreislauf 19 abgezogen. Der andere Teil der Schmelze wird über einen Leitungsabschnitt 24 des Schmelzkreislaufs 19 in die Waschkolonne 15 zurückgeleitet und kann das Festbett 16 teilweise als Waschflüssigkeit im Gegenstrom zur Transportrichtung der Kristalle durchströmen. Die Strömungsrichtung der Waschflüssigkeit ist in Fig. 1 durch einen Pfeil 25 symbolisiert.

[0042] In der Waschkolonne 15 sind ein oder mehrere vertikale Drainagerohre 26 angeordnet, die jeweils auf definierter Höhe mit einem Filter 27 versehen sind. Über die Filter 27 wird im wesentlichen die Mutterlauge, aber gegebenenfalls auch ein Teil der als Waschflüssigkeit vom unteren Bereich der Kolonne zu den Filtern strömenden Schmelze (Pfeil 25) oder sehr kleine Kristallite, welche die Filter passieren können, über eine Leitung 28 aus der Waschkolonne 15 abgezogen. Größere Kristalle können die Filter 27 aber nicht passieren. Ein Teil der über die Leitung 28 die Waschkolonne 15 verlassenden Mutterlauge wird mittels einer Steuerstrompumpe 29 über eine Rückflußleitung 30 in den oberen Bereich der Waschkolonne 15 zurückgeführt. Dadurch ist es möglich, die hydraulischen Bedingungen in der Waschkolonne 15 zu regulieren. Die übrige abgezogene Flüssigkeit fließt über eine Leitung 31 ab.

[0043] In Fig. 2 ist der Aufbau einer an sich bekannten hy-

draulischen Waschkolonne 15, wie sie in der Anlage der Fig. 1 eingesetzt werden kann, etwas detaillierter dargestellt. Elemente und Bauteile, die bereits im Zusammenhang mit Fig. 1 erläutert wurden, sind mit denselben Bezugsziffern bezeichnet. Die aus dem Kristallisator über die Leitung 13 abgezogene Kristallsuspension 32 wird mittels der Pumpe 14 (oder über hydrostatischen Druck) in die Waschkolonne 15 eingespeist. Im oberen Teil der hydraulischen Waschkolonne ist ein Fluidregister 33 angeordnet, das zwei Funktionen erfüllt: Über Durchgangsöffnungen 34 vom oberen zum unteren Kolonnenteil wird die Suspension 32 über den Querschnitt der Waschkolonne 15 verteilt. Der zusammenhängende Innenraum 35 des Fluidregisters dient als Sammler für die abgeführten Flüssigkeiten, insbesondere Mutterlauge und Waschflüssigkeit. Dazu sind am unteren Ende des Fluidregisters 33 die bereits oben erwähnten Drainagerohre 26 angeordnet, die mit dem Innenraum 35 des Fluidregisters 33 verbunden sind. Die Drainagerohre 26 weisen auf definierter Höhe die Filter 27 auf, durch welche die Flüssigkeiten aus der Waschkolonne abgeführt werden. [0044] Nach dem Anfahren der Waschkolonne 15 bildet sich ein kompaktes Kristallbett 16 aus. Das Kristallbett wird durch die aus dem hydraulischen Strömungsdruckverlust der Mutterlauge resultierende Kraft vorbei an den Filtern 27 in eine sogenannte Waschzone 36 unterhalb der Filter transportiert. Die Rückführung eines Teils der Mutterlauge zurück in die Kolonne mittels der Steuerpumpe 29 ermöglicht die Regelung dieser Transportkraft. Schwankungen des Kristallgehalts der zugeführten Suspension oder Änderungen der Kristallgrößenverteilung, die wesentlich den Strömungsdruckverlust beeinflussen, können dadurch kompensiert werden. Erkennbar sind solche Schwankungen durch die Lage der sogenannten Aufbau- bzw. Filtrationsfront, die in Fig. 2 durch die strichpunktierte Linie 37 angedeutet ist. Die Filtrationsfront 37 zeichnet sich durch einen relativ abrupten Anstieg des Kristallgehalts aus und wird herkömmlicherweise mit Hilfe von optischen Positionsdetektoren 38 (beispielsweise faseroptischen Remissionssonden) überwacht. Durch eine gestrichelte Linie ist angedeutet, daß eine Änderung der Lage der Filtrationsfront 37 zu einer Änderung des Steuerstroms der Pumpe 29 führt. [0045] Am unteren Ende der Waschkolonne werden die Kristalle mittels des Schabers 18 vom Kristallbett 16 abgetragen und in Reinproduktschmelze resuspendiert. Diese Suspension 39 wird in dem bereits im Zusammenhang mit Fig. 1 beschriebenen Schmelzkreislauf 19 über den Wärmeübertrager 20 geführt, der die zum Schmelzen der Kristalle erforderliche Wärme in die Suspension einträgt. Der entsprechende Wärmeinput wird üblicherweise ebenfalls geregelt (vergl. Bezugsziffer 49 in Fig. 3). Typischerweise werden 60–95 Gew.-% der Schmelze als gereinigter Reinproduktstrom über das Produktventil 22 aus dem Schmelzkreislauf 19 abgeführt. Die restliche Produktschmelze verbleibt als Waschflüssigkeit in der Kolonne 15 und strömt dort entgegen dem Kristallbett zu den Filtern 27, wodurch eine Gegenstromwäsche der Kristalle erfolgt (Pfeil 25). [0046] Im stationären Betrieb stellt sich auf einer definierten Höhe der Waschzone 36 eine sogenannte Waschfront ein, die in Fig. 2 durch die strichpunktierte Linie 40 angedeutet ist. Als Waschfront ist derjenige Ort in der Waschkolonne definiert, wo die höchsten Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten. Auf Höhe der Waschfront findet in der das Kristallbett umgebenden Flüssigkeit ein Konzentrationsübergang von Mutterlaugekonzentration (oberhalb der Waschfront) zu Reinschmelzekonzentration (unterhalb der Waschfront) statt. Die Temperatur des Festbetts oberhalb der Waschfront entspricht in etwa der Kristallisationstemperatur der Ausgangsflüssigkeit, während die Tem-

peratur des Festbetts unterhalb der Waschfront der (höheren) Schmelztemperatur der Reinsubstanz entspricht. Im Bereich der Waschfront 40 kommt es daher zu einem Temperaturengleich der kalten Kristalle mit der reinen Waschflüssigkeit, bei dem die Waschflüssigkeit teilweise oder vollständig rekristallisiert. Der nicht rekristallisierte Anteil der Waschflüssigkeit geht über die Filter 27 verloren. Die Waschfront 40 muß zur Erzielung einer adäquaten Reinigungswirkung in einer bestimmten Mindesthöhe oberhalb des Schabers 18 positioniert sein. Die Position der Waschfront stellt sich als dynamisches Gleichgewicht aus der mit dem Festbett 16 transportierten Mutterlauge und dem entgegenströmenden Waschflüssigkeitsstrom (Pfeil 25) ein und wird – gemäß Stand der Technik – mittels optischer Sensoren 41 und/oder Temperatursensoren 42 überwacht. Stellen die Sensoren eine Abweichung der Waschfront 40 von der Sollhöhe fest, so wird über das Produktventil 22 der abgezogene Reinproduktstrom und damit auch die Waschflüssigkeitsmenge entsprechend geregelt (beispielsweise bei einem Absinken der Waschfront durch eine Erhöhung der Waschflüssigkeitsmenge). Die entsprechende Steuerung des Produktventils 22 ist durch die gestrichelten Linien angedeutet. [0047] In Fig. 3 ist schließlich eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Waschkolonne 15 dargestellt, die geeignete Mittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Regelungsverfahrens aufweist. Der grundsätzliche Aufbau der Waschkolonne 15 der Fig. 3 entspricht weitgehend dem der in Fig. 2 dargestellten bekannten Waschkolonne. Die übereinstimmenden Bauteile sind mit denselben Bezugsziffern versehen und werden im folgenden nicht oder nur kurz erläutert. Man erkennt, dass zur Detektion der Filtrationsfront 37, wie bei der herkömmlichen Waschkolonne der Fig. 2 auch, optische Positionsdetektoren 38 in der Wand der Waschkolonne angeordnet sind. Üblicherweise erfolgt die Regelung so, dass die Lage der Aufbau- bzw. Filtrationsfront zwischen zwei (in den Fig. 2 und 3 als gefüllte Rechtecke dargestellten) Positionsdetektoren 38 festgelegt wird, während oberhalb und unterhalb dieser zur Regelung herangezogenen Detektoren aus Gründen der Betriebssicherheit jeweils ein weiterer (in den Zeichnungen als umrandetes Rechteck dargestellter) Detektor 38 angeordnet ist. Die beiden zusätzlichen Detektoren können bei außergewöhnlichen Betriebsstörungen oder bei einem Versagen der Regelung einen Alarm auslösen und/oder die Anlage abschalten. Auf der Grundlage der von den Positionsdetektoren 38 gelieferten Signale steuert eine Kontrolleinrichtung 43 die Leistung der Pumpe 29, die einen Teil der über die Leitung 28 abgezogenen Mutterlauge mit einem einstellbaren Druck wieder in die Waschkolonne zurückfördert. [0048] Bei der erfindungsgemäßen Waschkolonne 15 der Fig. 3 sind jedoch die bei der Waschkolonne der Fig. 2 dargestellten optischen oder thermischen Positionsdetektoren (Bezugsziffern 41, 42 in Fig. 2) zur Bestimmung der Waschfront 40 nicht erforderlich. An deren Stelle tritt die erfindungsgemäß vorgeschlagene Außenbilanzregelung der spezifischen Waschflüssigkeitsmenge. Dazu wird die pro Zeiteinheit abgezogene Menge an Reinproduktschmelze (und damit gemäß der Relation  $W = K \cdot P$  auch die Menge an Waschflüssigkeit) in Abhängigkeit von der über die Zufuhrleitung 13 in die Waschkolonne 15 eingeleiteten Kristallmenge geregelt. Zur Messung der Kristallmenge sind an der Zufuhrleitung 13 ein magnetisch induktiver Durchflussmesser 44 zur Messung des Suspensionsvolumenstroms und ein Online-Resonanzfrequenz-Dichtemesser 45 zur Messung des Kristallgehalts der Suspension angeordnet. Eine Kontrolleinrichtung 46 berechnet aus den von den Meßgeräten 44, 45 gelieferten Werten, die in einem bestimmten Zeitin-

tervall zugeführte Kristallmenge und bestimmt auf der Grundlage von produktspezifischen, empirisch ermittelten Daten den für eine bestimmte zu erzielende Produktreinheit erforderlichen Sollwert der Waschflüssigkeitsmenge. In der Praxis wird dazu der Sollwert des aus dem Schmelzkreislauf 19 abzuziehenden Reinproduktstroms bestimmt, der aber mit der Waschflüssigkeitsmenge verknüpft ist. Zur Messung und Steuerung des erforderlichen Reinproduktstroms sind an der Produktabfuhrleitung 23 ein Durchflussmesser 47 und ein zugeordnetes Stellglied angeordnet, die den von der Kontrolleinrichtung 46 vorgegebenen Sollwert durch entsprechende Einstellung des Produktventils 22 regeln.

[0049] Die Verhältnisregelung kann so ausgelegt sein, dass ausgehend von den empirischen Daten die erforderliche Waschflüssigkeitsmenge mit einem Sicherheitsfaktor, der beispielsweise 1,1 oder 1,2 betragen kann, berechnet wird. Bei einer solchen Regelung mit einem Überschuß an Waschflüssigkeit liegt die Waschfront (wie auch in Fig. 3 angedeutet) typischerweise auf Höhe der Filter 27, so daß gewährleistet ist, daß eine bestimmte Produktreinheit stets eingehalten wird.

[0050] Zur Einhaltung und Kontrolle der Produktreinheit kann man die Qualität des Reinprodukts aber auch kontinuierlich messen. Die Messung kann beispielsweise mittels eines optischen Extinktionssensors 48, der in einem geeigneten Spektralbereich arbeitet, direkt in der Produktleitung (wie in Fig. 3 gezeigt) oder einem (nicht dargestellten) Bypass erfolgen. Wenn die Qualitätsmessung in dem Schmelzkreislauf 19 erfolgt, kann sie auch für das Anfahren der Waschkolonne genutzt werden.

[0051] In Fig. 3 ist außerdem noch angedeutet, daß man in dem Schmelzkreislauf 19 üblicherweise auch den Eintrag der zum Schmelzen der Kristalle erforderlichen Wärmemenge regelt. Durch einen Temperaturregler 49 wird in der dargestellten Ausführungsform gewährleistet, daß der Wärmeübertrager 20 gerade soviel Energie in den Kreislauf einträgt, daß die Temperatur unmittelbar nach dem Wärmeübertrager 1 bis 5 K über dem Reinprodukterschmelzpunkt liegt.

#### Beispiel

##### Abreicherung von Nebenkomponenten bei der Acrylsäureherstellung

[0052] Acrylsäure wurde durch Gasphasenoxidation aus Propen und Luftsauerstoff hergestellt und lag nach fraktionierter Kondensation des Reaktionsgases in Form einer acrylsäurereichen Flüssigfraktion vor. Die Flüssigfraktion enthielt 97,2 Gew.-% Acrylsäure, 1,5 Gew.-% Wasser, 5000 ppm Furan-2-Aldehyd (Furfural), 4000 ppm Essigsäure, 619 ppm Propionsäure und weitere Verunreinigungen. Die Acrylsäure in diesem Feedstrom wurde in einem Kristallisator (Bezugsziffer 11 in Fig. 1) durch Wärmeentzug zur Kristallisation gebracht, wodurch eine ca. 20-40 Gew.-% Acrylsäurekristalle enthaltende Suspension gebildet wurde. Diese Suspension wurde einer erfindungsgemäßen hydraulischen Waschkolonne, wie sie in Fig. 3 unter der Bezugsziffer 15 dargestellt ist, zugeführt, in der durch Filtration, gefolgt von einer Gegenstromwäsche eine nahezu vollständige Trennung der Kristalle von ihrer Mutterlauge durchgeführt wurde. Die reinen Acrylsäurekristalle wurden im Schmelzkreislauf 19 aufgeschmolzen. Durch entsprechende Einstellung des Produktventils 22 wurde ein Teil der Schmelze als Waschflüssigkeit für die Gegenstromwäsche aufgewendet und verließ die Kolonne 15 zusammen mit der Mutterlauge über die Drainageröhre 26 und die Leitung 31. Der andere Teil der Schmelze wurde über die Lei-

tung 23 als Reinprodukt gewonnen.

[0053] In Fig. 4 ist die Abreicherung A von Furan-2-Aldehyd in Abhängigkeit vom Waschflüssigkeitsaufwand w dargestellt. Als Abreicherung A ist dabei das Verhältnis der Konzentration von Furan-2-Aldehyd in dem dem Kristallisator zugeführten Feedstrom xF zur Konzentration in der aus dem Schmelzkreislauf 19 abgezogenen Reinproduktschmelze xP definiert. Der Waschflüssigkeitsaufwand w entspricht der spezifischen Waschflüssigkeitsmenge und ist als Verhältnis von im Schmelzkreislauf 19 zurückgeführter Waschflüssigkeitsmenge W zu der der Waschkolonne zugeführten Kristallmenge K definiert (K-W ist dann die aus dem Schmelzkreislauf abgezogene Reinproduktmenge). Die Mengenangabe beziehen sich dabei stets auf ein bestimmtes Zeitintervall.

[0054] Die in Fig. 4 dargestellten Ergebnisse wurden mit einer Waschkolonne im Technikumsmaßstab und einer spezifischen Kristallzufuhr von 4200 kg/(m<sup>2</sup> h) gewonnen. Es zeigt sich, daß bereits bei einem Waschaufwand w von 0,15 eine ca. 500-fache Abreicherung von Furan-2-Aldehyd erzielt wurde, die sich auch bei höherem Waschaufwand nicht signifikant verbesserte.

[0055] Das Diagramm der Fig. 5 zeigt die entsprechenden Resultate für die Abreicherung A von Essigsäure (Meßpunkte in Fig. 5 durch Dreiecke dargestellt) bzw. Propionsäure (Meßpunkte in Fig. 5 durch Quadrate dargestellt) in Abhängigkeit vom Waschflüssigkeitsaufwand w. Auch hier stellt man fest, daß bei einem Waschaufwand w von 0,15 die maximale Abreicherung im wesentlichen erreicht ist (A ≈ 5 für Essigsäure, A ≈ 4 für Propionsäure).

[0056] Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Waschkolonne ohne Überwachung der Waschfront durch optische Sensoren oder Temperatursensoren betrieben. Statt dessen wurde die erfindungsgemäße Außenbilanzregelung der spezifischen Waschflüssigkeitsmenge verwirklicht: Dazu wurden der zugeführte Suspensionsstrom und die Kristallkonzentration in der Suspension kontinuierlich gemessen und aus der daraus berechneten zugeführten Kristallmasse K die erforderliche Waschflüssigkeitsmenge W durch Steuerung des Produktventils (22 in Fig. 3) so geregelt, daß  $w = W/K = 0,2$  konstant gehalten wurde. Mit dieser Regelungsstrategie konnten auch bei Schwankungen in der zugeführten Suspension kontinuierlich 80% der zugeführten Acrylsäurekristallmasse als Schmelze mit einer Reinheit von 99,7% abgezogen werden. 20% der zugeführten Kristallmasse ging als Waschflüssigkeit durch die Filter verloren.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Regelung einer Waschkolonne in einem Schmelzkristallisationsprozeß, bei dem man eine Suspension, die in einer Mutterlauge suspendierte Kristalle einer zu reinigenden Substanz enthält, kontinuierlich in eine Waschkolonne leitet, in der Waschkolonne ein Kristallbett der zu reinigenden Substanz ausbildet, wobei das Kristallbett eine Aufbaufront aufweist, an der sich kontinuierlich Kristalle der eingeleiteten Suspension anlagern, an dem der Aufbaufront gegenüberliegenden Ende des Kristallbetts kontinuierlich Kristalle abträgt, die abgetragenen Kristalle aufschmilzt, einen Teil der Schmelze als Reinproduktstrom abführt und einen anderen Teil der Schmelze als Waschflüssigkeitsstrom gegen die Transportrichtung der Kristalle durch das Kristallbett leitet
- dadurch gekennzeichnet, daß man die Waschflüssigkeitsmenge kontinuierlich in Ab-



hängigkeit von der in die Waschkolonne eingeleiteten Kristallmenge regelt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kristallbett in der Waschkolonne als Festbett ausbildet.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis von Waschlüssigkeitsmenge zu eingeleiteter Kristallmenge auf der Grundlage von empirisch für eine bestimmte Reinheit der Reinproduktschmelze ermittelten Daten regelt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinheit der Reinproduktschmelze kontinuierlich mißt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die in die Waschkolonne eingeleiteten Kristallmenge durch Messen des Massenstroms und des Kristallgehalts der eingeleitete Suspension bestimmt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Waschlüssigkeitsmenge durch Regelung des Reinproduktstroms regelt.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von zurückgeleiteter Waschlüssigkeitsmenge zu eingeleiteter Kristallmenge im Bereich von 0 bis 0,4 und bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,2 liegt.

8. Vorrichtung zur Trennung von Kristallen und Mutterlauge in einem Suspensionskristallisationsprozeß, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, mit

einer Waschkolonne (15), die wenigstens eine Zuleitung (13) für eine Kristallsuspension, Filtrationsmittel (26, 27) zum Abführen von Mutterlauge und Mittel (18) zum Abtragen von Kristallen aus einem Kristallbett aufweist,

Mitteln (20) zum Aufschmelzen der abgetragenen Kristalle,

einer Abzugseinrichtung (22, 23) zum Abführen eines Teils der Schmelze als Reinproduktstrom,

Regelungsmitteln (46, 47), die mit der Abzugseinrichtung (22, 23) zur Regelung des Reinproduktstroms zusammenwirken,

dadurch gekennzeichnet, daß die Regelungsmittel (46, 47) mit Meßeinrichtungen (44, 45) zur Bestimmung der in die Waschkolonne (15) einströmende Kristallmenge derart zusammenwirken, daß der Reinproduktstrom in Abhängigkeit von der einströmenden Kristallmenge regelbar ist.

9. Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßeinrichtungen (44, 45) an der Zuleitung (13) angeordnete Mittel (44) zur Messung des Suspensionsmassenstroms und Mittel (45) zur Messung der Dichte der Suspension aufweisen.

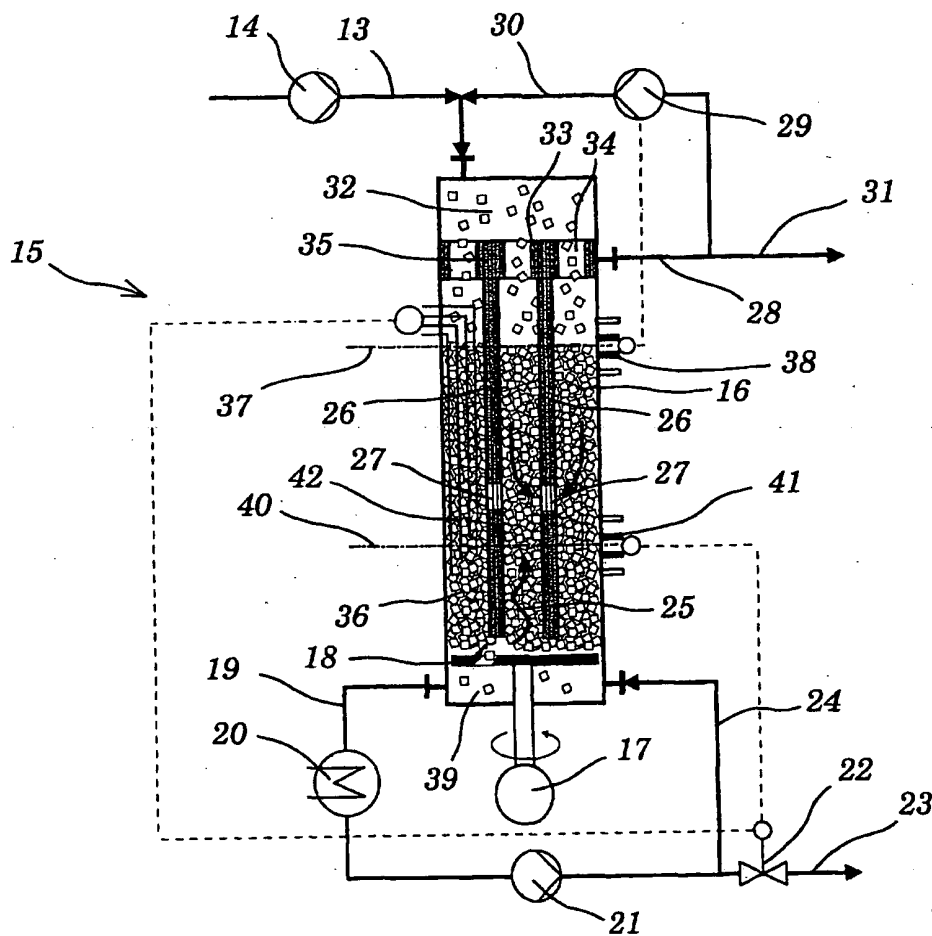
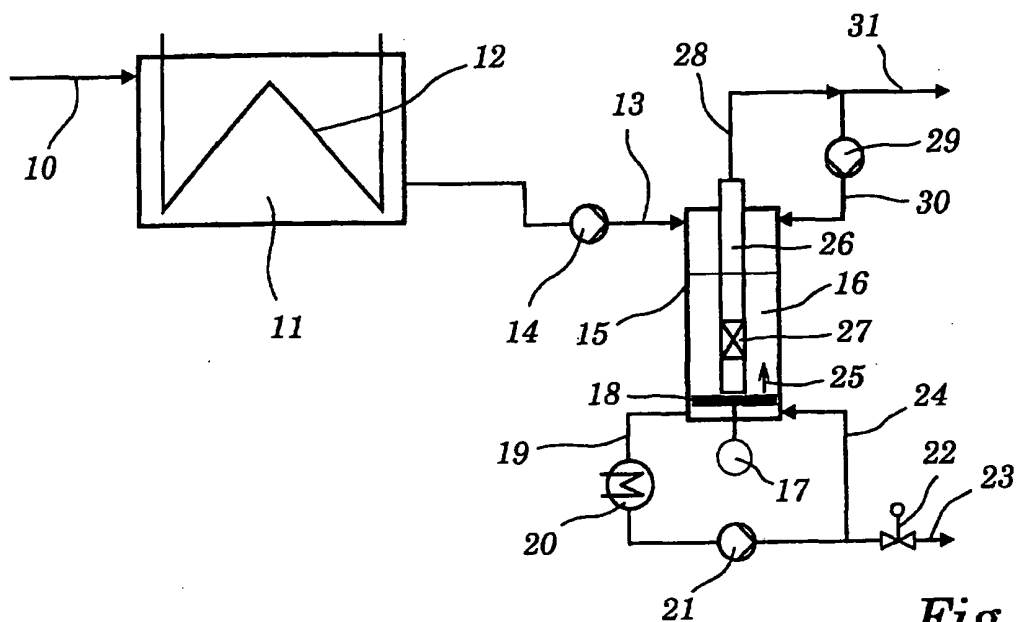
10. Vorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelungsmittel (46, 47) einen Verhältnisregler (46) umfassen, der aus von den Mitteln (44) zur Messung des Suspensionsmassenstroms und den Mittel (45) zur Messung der Dichte der Suspension gelieferten Daten einen Sollwert für den Reinproduktstrom berechnet, der über ein Steuerglied (47) eingestellt wird.

11. Vorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Abzugseinrichtung ein verstellbares Ventil (22) umfaßt, das von dem Steuerglied (47) betä-

tigt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



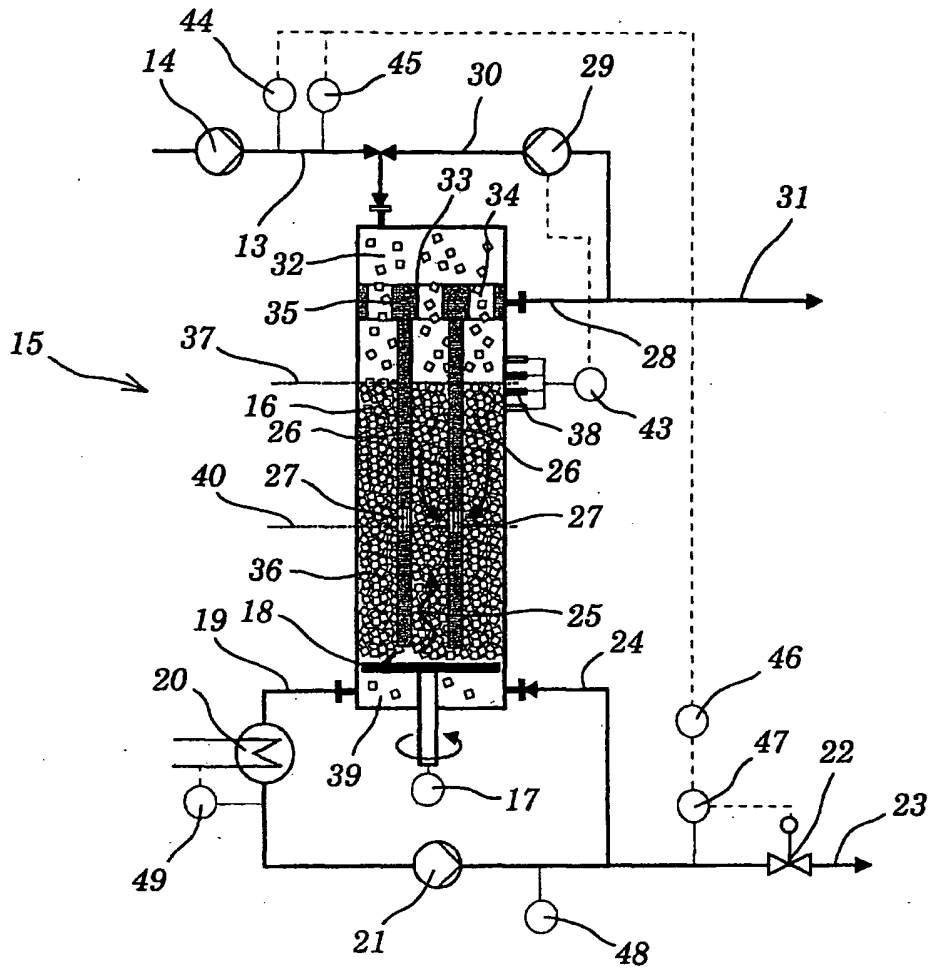


Fig. 3

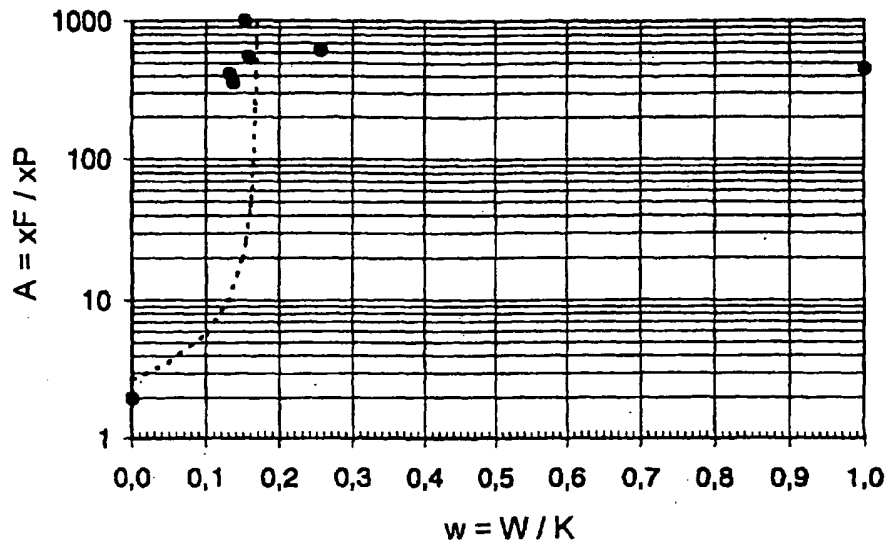


Fig. 4

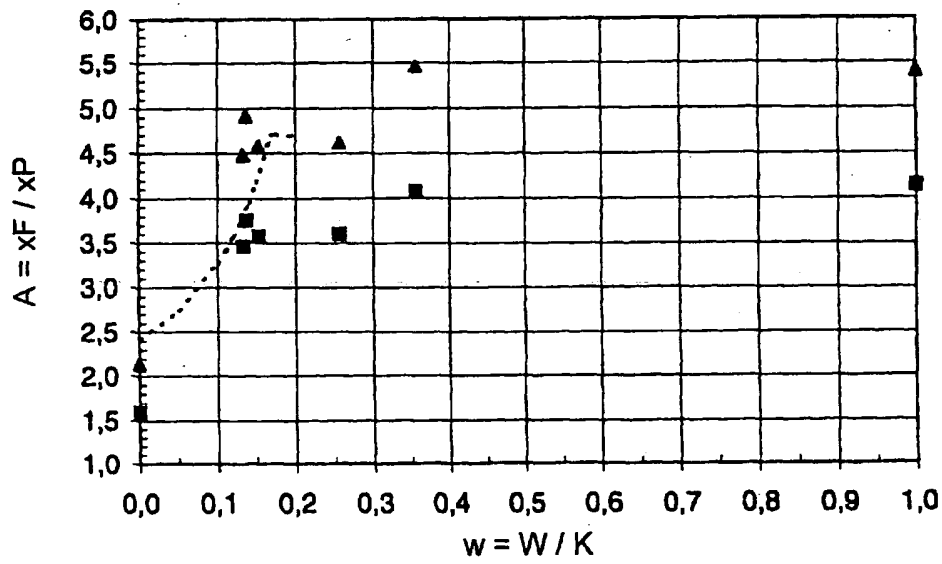


Fig. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**